

**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation: <b>B05D 7/26, C09D 5/02, C08F 220/18</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 90/06186</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>14. Juni 1990 (14.06.90)</b></p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 55%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP89/01434</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>27. November 1989 (27.11.89)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: <b>P 38 41 540.2 9. Dezember 1988 (09.12.88) DE</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT (DE/DE); Max-Winkelmann-Straße 80, D-4400 Münster (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>WIEDITZ, Stefan [DE/DE]; Am Brockhoff 15, D-4400 Münster (DE). NIE-MANN, Jürgen [DE/DE]; Schafhofstraße 44, D-8700 Würzburg (DE). DOBBELSTEIN, Arnold [DE/DE]; Emil-Nolde-Weg 95, D-4400 Münster (DE).</b></p> <p>(74) Anwalt: <b>LEIFERT, Elmar; BASF Lacke + Farben AG, Patentabteilung, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE).</b></p> </td> <td style="width: 45%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP89/01434</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>27. November 1989 (27.11.89)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: <b>P 38 41 540.2 9. Dezember 1988 (09.12.88) DE</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT (DE/DE); Max-Winkelmann-Straße 80, D-4400 Münster (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>WIEDITZ, Stefan [DE/DE]; Am Brockhoff 15, D-4400 Münster (DE). NIE-MANN, Jürgen [DE/DE]; Schafhofstraße 44, D-8700 Würzburg (DE). DOBBELSTEIN, Arnold [DE/DE]; Emil-Nolde-Weg 95, D-4400 Münster (DE).</b></p> <p>(74) Anwalt: <b>LEIFERT, Elmar; BASF Lacke + Farben AG, Patentabteilung, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE).</b></p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP89/01434</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>27. November 1989 (27.11.89)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: <b>P 38 41 540.2 9. Dezember 1988 (09.12.88) DE</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT (DE/DE); Max-Winkelmann-Straße 80, D-4400 Münster (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>WIEDITZ, Stefan [DE/DE]; Am Brockhoff 15, D-4400 Münster (DE). NIE-MANN, Jürgen [DE/DE]; Schafhofstraße 44, D-8700 Würzburg (DE). DOBBELSTEIN, Arnold [DE/DE]; Emil-Nolde-Weg 95, D-4400 Münster (DE).</b></p> <p>(74) Anwalt: <b>LEIFERT, Elmar; BASF Lacke + Farben AG, Patentabteilung, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE).</b></p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>			
<p>(54) Title: <b>PROCESS FOR THE PRODUCTION OF A MULTI-LAYER COATING, WATER-DILUTABLE COATING COMPOSITIONS, WATER-DILUTABLE EMULSION POLYMERS AND PROCESS FOR THE PRODUCTION OF WATER-DILUTABLE EMULSION POLYMERS</b></p> <p>(54) Bezeichnung: <b>VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES MEHRSCHICHTIGEN ÜBERZUGES, WASSERVERDÜNNBARE BESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNGEN, WASSERVERDÜNNBARE EMULSIONSPOLYMERE UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASSERVERDÜNNBAREN EMULSIONSPOLYMEREN</b></p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a process for the production of multi-layer coatings, which uses a pigmented aqueous base coating composition containing a water-dilutable emulsion polymer as the film-forming material. The water-dilutable emulsion polymer is produced by two-stage emulsion polymerization. In the first stage, a polymer with a glass transition temperature (<math>T_{G1}</math>) of +30 to +110°C is produced. In the second stage, a monomer mixture which, if polymerized alone, would give a polymer with a glass transition temperature (<math>T_{G2}</math>) of -60 to +20°C is polymerized in the presence of the polymer produced in the first stage. The hydroxyl number of the emulsion polymer lies between 2 and 100.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen Überzügen, bei dem eine pigmentierte wässrige Basisbeschichtungszusammensetzung eingesetzt wird, die als filmbildendes Material ein wasserverdünnbare Emulsionspolymer enthält. Das wasserverdünnbare Emulsionspolymer wird in einer zweistufigen Emulsionspolymerisation hergestellt. In der ersten Stufe wird ein Polymer mit einer Glasübergangstemperatur (<math>T_{G1}</math>) von +30 bis +110°C hergestellt. In der zweiten Stufe wird dann in Gegenwart des in der ersten Stufe hergestellten Polymers ein Monomergemisch polymerisiert, das für sich alleine polymerisiert ein Polymer mit einer Glasübergangstemperatur (<math>T_{G2}</math>) von -60 bis +20°C ergeben würde. Die Hydroxylzahl des Emulsionspolymers liegt zwischen 2 und 100.</p>				



### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MR	Mauritanien
BB	Barbados	FR	Frankreich	MW	Malawi
BE	Belgien	GA	Gabon	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BJ	Benin	IT	Italien	SD	Sudan
BR	Brasilien	JP	Japan	SE	Schweden
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

1

5

Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen Überzuges, wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen, wasserverdünnbare Emulsionspolymere und Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren Emulsionspolymeren

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen schützenden und/oder dekorativen Überzugs auf einer Substratoberfläche, bei dem

15

(1) als Basisbeschichtungszusammensetzung eine pigmentierte wäßrige Beschichtungszusammensetzung, die als filmbildendes Material ein wasserverdünnbares Emulsionspolymer enthält, auf die Substratoberfläche aufgebracht wird

20

(2) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Zusammensetzung ein Polymerfilm gebildet wird

25

(3) auf der so erhaltenen Basisschicht eine geeignete transparente Deckbeschichtungszusammensetzung aufgebracht wird und anschließend

30

(4) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird.

35

1

5

Die Erfindung betrifft auch wasserverdünnbare Beschichtungs-  
zusammensetzungen, wasserverdünnbare Emulsionspolymere  
und in Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren  
Emulsionspolymeren.

10

Das oben beschriebene Verfahren zur Herstellung von mehr-  
schichtigen schützenden und/oder dekorativen Überzügen ist  
bekannt und wird insbesondere zur Herstellung von Metall-  
effektlackierungen auf Automobilkarosserien eingesetzt (vgl.  
z.B. EP-A-89497, DE-A-3 628 124 und EP-A-38 127).

15

20

Mit dem in Rede stehenden Verfahren können nur dann Metall-  
effektlackierungen mit einem guten Metalleffekt hergestellt  
werden, wenn die eingesetzten wäßrigen Basisbeschichtungs-  
zusammensetzungen so zusammengesetzt sind, daß sie - insbe-  
sondere mit Hilfe von automatischen Lackieranlagen - in re-  
lativ dünnen, schnell trocknenden Schichten auf das Substrat  
aufgebracht werden können und nach Durchführung der Ver-  
fahrensschritte (3) und (4) die Metallpigmentteilchen in pa-  
ralleler Ausrichtung zur Substratoberfläche enthalten.

25

30

Außerdem müssen die wäßrigen Basisbeschichtungszusammen-  
setzungen so zusammengesetzt sein, daß die Basisschicht der  
eingebrennten Metalleffektlackierung am Untergrund gut haf-  
tet und die transparente Deckschicht auf der Basisschicht  
gut haftet. Weiter müssen die wäßrigen Basisbeschichtungs-  
zusammensetzungen so zusammengesetzt sein, daß die einge-  
brennte Metalleffektlackierung nach Belastung im Schwitzwas-  
serkonstantklima keine Vermattung, Enthaftungsphänomene oder  
gar Bläschen zeigt.

35

Schließlich ist es wünschenswert, daß die wäßrigen Basisbe-  
schichtungszusammensetzungen eine hohe Lagerstabilität zei-  
gen.

1

In der DE-A-3 628 124 werden wäßrige Basisbeschichtungszusammensetzungen offenbart, die als filmbildendes Material ein Gemisch aus einem wasserverdünnbaren Emulsionspolymer und einem wasserverdünnbaren Polyurethanharz enthalten. Diese Basisbeschichtungszusammensetzungen erfüllen die oben dargelegten Anforderungen nicht in optimaler Weise.

5

10

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabenstellung besteht darin, für das in Rede stehende Verfahren geeignete wäßrige Basisbeschichtungszusammensetzungen bereitzustellen, die die oben dargelegten Anforderungen optimal erfüllen.

15

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch wäßrige Basisbeschichtungszusammensetzungen gelöst, die ein wasserverdünnbares Emulsionspolymer enthalten, das erhältlich ist, indem

20

25

30

- (a) in einer ersten Stufe 10 bis 90 Gewichtsteile eines ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus ethylenisch ungesättigten Monomeren in wäßriger Phase in Gegenwart eines oder mehrerer Emulgatoren und eines oder mehrerer radikalbildender Initiatoren polymerisiert werden, wobei das ethylenisch ungesättigte Monomer bzw. das Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomere so ausgewählt wird, daß in der ersten Stufe ein Polymer mit einer Glasübergangstemperatur ( $T_{G1}$ ) von + 30 bis + 110°C erhalten wird und

35

1

- (b) nachd m mindestens 80 Gew.-% des in der erst n Stufe eingesetzten ethylenisch ungesättigten Monom rs bzw. Monomerengemisches umgesetzt word n sind, in einer zweiten Stufe 90 bis 10 Gewichtsteile eines ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart des in der ersten Stufe erhaltenen Polymers polymerisiert werden, wobei das in der zweiten Stufe eingesetzte Monomer bzw. das in der zweiten Stufe eingesetzte Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren so ausgewählt wird, daß eine alleinige Polymerisation des in der zweiten Stufe eingesetzten Monomers bzw. des in der zweiten Stufe eingesetzten Gemisches aus ethylenisch ungesättigten Monomeren zu einem Polymer mit einer Glasübergangstemperatur ( $T_{G2}$ ) von - 60 bis + 20°C führen würde und wobei die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß das erhaltene Emulsionspolymer eine zahlenmittlere Molmasse von 200.000 bis 2.000.000 aufweist und wobei das in der ersten Stufe eingesetzte ethylenisch ungesättigte Monomer bzw. Monomerengemisch und das in der zweiten Stufe eingesetzte ethylenisch ungesättigte Monomer bzw. Monomerengemisch in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das erhaltene Emulsionspolymer eine Hydroxylzahl von 2 bis 100 aufweist und die Differenz  $T_{G1} - T_{G2}$  10 bis 170°C beträgt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten wasserverdünnbaren Emulsionspolymere sind durch eine zweistufige Emulsionspolymerisation in einem wäßrigen Medium in den bekannten Apparaturen, beispielsweise in einem Rührkessel mit Heiz- und Kühlvorrichtung, herstellbar. Die Zugabe der Monomeren kann in der Weise erfolgen, daß eine Lösung aus dem gesamten Wasser, dem Emulgator und einem Teil des Initiators vorgelegt wird und das Monomer bzw. Monomerengemisch und getrennt davon,

1       aber parallel dazu der Rest des Initiators bei der Polymeri-  
sationstemperatur langsam zugegeben wird. Es ist jedoch auch  
möglich, einen Teil des Wassers und des Emulgators vorzule-  
gen und aus dem Rest des Wassers und des Emulgators und aus  
5       dem Monomer bzw. Monomerengemisch eine Voremulsion herzu-  
stellen, die bei der Polymerisationstemperatur langsam zuge-  
geben wird, wobei der Initiator wiederum getrennt zugegeben  
wird.

Es ist bevorzugt, in der ersten Stufe das Monomer bzw. Mono-  
10       merengemisch in Form einer Voremulsion zuzugeben und in der  
zweiten Stufe das Monomer bzw. Monomerengemisch in Substanz,  
d.h. ohne Wasser und Emulgator zuzugeben und den Initiator  
getrennt, aber parallel dazu zuzugeben. Es ist besonders be-  
vorzugt, in der ersten Stufe aus einem Teil (in der Regel  
15       etwa 30 Gew.-% der insgesamt einzusetzenden Voremulsion) der  
in der ersten Stufe einzusetzenden Voremulsion zuerst ein  
Saatpolymer herzustellen und danach den Rest der in der er-  
sten Stufe einzusetzenden Voremulsion zuzugeben.  
Die Polymerisationstemperatur liegt im allgemeinen im Be-  
20       reich von 20 bis 100°C, vorzugsweise 40 bis 90°C.

Das Mengenverhältnis zwischen den Monomeren und dem Wasser  
kann so ausgewählt werden, daß die resultierende Dispersion  
einen Feststoffgehalt von 30 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 35  
25       bis 50 Gew.-% aufweist.

Als Emulgator wird vorzugsweise ein anionischer Emulgator  
allein oder im Gemisch eingesetzt.

30       Beispiele für anionische Emulgatoren sind die Alkalisalze  
von Schwefelsäurehalbestern von Alkylphenolen oder Alkoho-  
len, ferner die Schwefelsäurehalbestern von oxethylierten Al-  
kylphenolen oder oxethylierten Alkoholen, vorzugsweise die  
Alkalisalze des Schwefelsäurehalbesters eines mit 4 - 5 Mol  
35       Ethylenoxid pro Mol umgesetzt n Nonylphenols, Alkyl- oder



1 Arylsulfonats, Natriumlaurylsulfat, Natriumlauryl thoxylat-  
sulfat und sekundäre Natriumalkansulfonat, deren Kohlen-  
stoffkett 8 - 20 Kohlenstoffatome enthält. Die Menge des  
5 anionischen Emulgators beträgt 0,1 - 5,0 Gew.-%, bezogen auf  
die Monomeren, vorzugsweise 0,5 - 3,0 Gew.-%. Ferner kann  
zur Erhöhung der Stabilität der wässrigen Dispersionen zu-  
sätzlich ein nichtionischer Emulgator vom Typ eines ethoxy-  
lierten Alkylphenols oder Fettalkohols, z.B. ein Additions-  
10 produkt von 1 Mol Nonylphenol und 4 - 30 Mol Ethylenoxid in  
Mischung mit dem anionischen Emulgator eingesetzt werden.

Als radikalbildender Initiator wird vorzugsweise eine Per-  
oxidverbindung eingesetzt. Der Initiator ist wasserlöslich  
oder monomerlöslich. Vorzugsweise wird ein wasserlöslicher  
15 Initiator verwendet.

Als Initiatoren eignen sich die üblichen anorganischen Per-  
verbindungen, wie Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat, Ammo-  
nium- oder Alkalimetallperoxydiphosphat und organische Per-  
20 oxide, wie z.B. Benzoylperoxid, organische Perester, wie  
Perisopivalat, zum Teil in Kombination mit Reduktionsmit-  
teln, wie Natriumdisulfit, Hydrazin, Hydroxylamin und ka-  
talytische Mengen Beschleuniger, wie Eisen-, Kobalt-,  
Cer- und Vanadylsalze eingesetzt, vorzugsweise Alkali- bzw.  
25 Ammoniumperoxydisulfate. Es können auch die Redox-Initiator-  
systeme, die in der EP-A-107300 offenbart werden, eingesetzt  
werden.

30 In der ersten Stufe werden 10 bis 90, vorzugsweise 35 bis 65  
Gewichtsteile eines ethylenisch ungesättigten Monomeren oder  
eines Gemisches aus ethylenisch ungesättigten Monomeren emu-  
lsionspolymerisiert. Das in der ersten Stufe eingesetzte Mo-  
nomer bzw. Monomergemisch wird so ausgewählt, daß bei völ-  
liger Auspolymerisation des in der ersten Stufe eingesetzten  
35 Monomers bzw. Monomergemisches ein Polymer mit einer Glas-  
übergangstemperatur ( $T_{G1}$ ) von + 30°C bis

1 + 110°C, vorzugsweise 60 bis 95°C erhalten wird. Da die  
 Glasüber- gangstemperatur von Emulsionspolymeren nach d r  
 Gleichung

$$5 \quad \frac{1}{T_G} = \sum_{n=1}^{n=x} \frac{W_n}{T_{Gn}} ; \quad \begin{array}{l} T_G = \text{Glasübergangstemp. des Copolymers in } ^\circ\text{K} \\ W_n = \text{Gewichtsanteil des n-ten Monomers} \\ T_{Gn} = \text{Glasübergangstemp. des Homopolymers} \\ \quad \text{aus dem n-ten Monomer} \\ x = \text{Anzahl der verschiedenen Monomeren} \end{array}$$

10

näherungsweise berechnet werden kann, bereitet es dem Fach-  
 mann keine Probleme, das in der ersten Stufe einzusetzende  
 Monomer bzw. Monomerengemisch so auszuwählen, daß bei völli-  
 ger Auspolymerisation des in der ersten Stufe eingesetzten  
 15 Monomers bzw. Monomerengemisches ein Polymer mit einer Glas-  
 übergangstemperatur ( $T_{G1}$ ) von + 30 bis + 110°C, vorzugs-  
 weise 60 bis 95°C erhalten wird.

20 Als Beispiele für Monomere, die in der ersten Stufe einge-  
 setzt werden können, werden genannt: vinylaromatische Koh-  
 lenwasserstoffe, wie Styrol,  $\alpha$ -Alkylstyrol und Vinyltoluol,  
 Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, insbesondere ali-  
 phatische und cycloaliphatische Acrylate oder Methacrylate  
 mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, wie z.B.  
 25 Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-,  
 Stearyl-, Lauryl- und Cyclohexylacrylat oder -methacrylat,  
 Acryl- und/oder Methacrylsäure, Acryl- und/oder Methacryl-  
 amid, N-Methylolacrylamid und/oder N-Methylolmethacrylamid,  
 Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer  
 30 anderen  $\beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, wie z.B.  
 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypro-  
 pylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropyl-  
 methacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 4-Hydroxybutyl-  
 acrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat usw.

35

1 In der ersten Stufe werden vorzugsweise ethylenisch ungesättigte Monomere bzw. Gemische aus ethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt, die im wesentlichen frei von Hydroxyl- und Carboxylgruppen sind. "Im wesentlichen frei" soll  
5 bedeuten, daß es bevorzugt ist, Monomere bzw. Monomergemische einzusetzen, die frei von Hydroxyl- und Carboxylgruppen sind, daß die eingesetzten Monomere bzw. Monomergemische aber auch geringe Mengen (z.B. infolge von Verunreinigungen) an Hydroxyl- und/oder Carboxylgruppen enthalten  
10 können. Der Gehalt an Hydroxyl- und Carboxylgruppen sollte vorzugsweise höchstens so hoch sein, daß ein aus dem in der ersten Stufe eingesetzten Monomer bzw. Monomergemisch hergestelltes Polymer eine OH-Zahl von höchstens 5 und eine Säurezahl von höchstens 3 aufweist.

15

In der ersten Stufe wird besonders bevorzugt ein Gemisch aus

(a1) 100 bis 60, vorzugsweise 99,5 bis 75 Gew.-% eines cycloaliphatischen oder aliphatischen Esters der Methacrylsäure oder Acrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Estern und  
20

(a2) 0 bis 40, vorzugsweise 0,5 bis 25 Gew.-% eines mit (a1) copolymerisierbaren Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren  
25

eingesetzt, wobei die Summe der Gewichtsanteile von (a1) und (a2) stets 100 Gew.-% ergibt.

30 Als Komponente (a1) können z.B. eingesetzt werden: Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Alkylacrylate und Alkylmethacrylate mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat und -methacrylat  
35 oder Gemische aus diesen Monomeren.

1

5

Als Komponente (a2) können z.B. eingesetzt werden vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol,  $\alpha$ -Alkylstyrol und Vinyltoluol, Acryl und Methacrylamid und Acryl- und Methacrylnitril oder Gemische aus diesen Monomeren.

10

15

20

Nachdem mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 95 Gew.-% des in der ersten Stufe eingesetzten ethylenisch ungesättigten Monomers bzw. Monomerengemisches umgesetzt worden sind, werden in einer zweiten Stufe 90 bis 10, vorzugsweise 65 bis 35 Gewichtsteile eines ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart des in der ersten Stufe erhaltenen Polymers emulsionspolymerisiert, wobei das in der zweiten Stufe eingesetzte Monomer bzw. Monomerengemisch so ausgewählt wird, daß eine alleinige Polymerisation des in der zweiten Stufe eingesetzten Monomers bzw. Monomerengemisches zu einem Polymer mit einer Glasübergangstemperatur ( $T_{G2}$ ) von -60 bis +20°C, vorzugsweise -50 bis 0°C führen würde. Diese Auswahl bereitet dem Fachmann keine Schwierigkeiten, da die Glasübergangstemperaturen von Emulsionspolymeren - wie oben bereits dargelegt - leicht näherungsweise berechnet werden können.

25

30

Es ist weiter erfindungswesentlich, daß das in der ersten Stufe eingesetzte Monomer bzw. Monomerengemisch und das in der zweiten Stufe eingesetzte Monomer bzw. Monomerengemisch in der Art und Menge so ausgewählt werden, daß das erhaltene Emulsionspolymer eine Hydroxylzahl von 2 bis 100, vorzugsweise von 10 bis 50 aufweist und die Differenz  $T_{G1} - T_{G2}$  10 bis 170, vorzugsweise 80 bis 150°C beträgt.

35

Als Beispiele für Monomere, die in der zweiten Stufe eingesetzt werden können, werden genannt: vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol,  $\alpha$ -Alkylstyrol und Vinyltoluol,

- 1 Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, insbesondere ali-  
phatische und cycloaliphatische Acrylate oder Methacrylate  
mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, wie z.B. Me-  
thyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-,  
5 Stearyl-, Lauryl- und Cyclohexylacrylat oder -methacrylat,  
Acryl- und/oder Methacrylsäure, Acryl und/oder Methacryl-  
amid, N-Methylolacrylamid und/oder N-Methylolmethacrylamid,  
Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer  
anderer  $\beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, wie z.B.  
10 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypro-  
pylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropyl-  
methacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacry-  
lat, 4-Hydroxybutylmethacrylat usw.
- 15 In der zweiten Stufe wird vorzugsweise ein Gemisch aus
- (b1) 47 bis 99, vorzugsweise 75 bis 90 Gew.-% eines cyclo-  
aliphatischen oder aliphatischen Esters der Meth-  
acrylsäure oder Acrylsäure oder eines Gemisches aus  
20 solchen Estern
- (b2) 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% eines minde-  
stens eine Hydroxylgruppe tragenden mit (b1), (b3) und  
(b4) copolymerisierbaren Monomeren oder eines Ge-  
25 misches aus solchen Monomeren
- (b3) 0 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% eines mindestens  
eine Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppe tragenden, mit  
(b1), (b2) und (b4) copolymerisierbaren Monomeren oder  
30 eines Gemisches aus solchen Monomeren und
- (b4) 0 bis 25, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% eines weiteren  
mit (b1), (b2) und (b3) copolymerisierbaren Monomeren  
oder eines Gemisches aus solchen Monomeren  
35

1 eingesetzt, wobei die Summe der Gewichtsanteile von (b1),  
(b2), (b3) und (b4) stets 100 Gew. % ergibt.

5 Als Komponente (b1) können z.B. eingesetzt werden: Cyclo-  
hexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Alkylacrylate und Al-  
kylmethacrylate mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkyl-  
rest, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-,  
Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat und -methacrylat  
oder Gemische aus diesen Monomeren.

10 Als Komponente (b2) können z.B. eingesetzt werden: Hydroxy-  
alkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen  
 $\alpha, \beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure. Diese Ester kön-  
nen sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure  
15 verestert ist, oder sie können durch Umsetzung der Säure mit  
einem Alkylenoxid erhalten werden. Als Komponente (b2) wer-  
den vorzugsweise Hydroxyalkylester der Acrylsäure und Meth-  
acrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 4 Kohlen-  
stoffatome enthält, oder Mischungen aus diesen Hydroxyalkyl-  
20 estern eingesetzt. Als Beispiele für derartige Hydroxyalkyl-  
ester werden 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat,  
3-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hy-  
droxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 4-Hy-  
droxybutylacrylat oder 4-Hydroxybutylmethacrylat genannt.  
25 Entsprechende Ester von anderen ungesättigten Säuren, wie  
z.B. Ethacrylsäure, Crotonsäure und ähnliche Säuren mit bis  
zu etwa 6 Kohlenstoffatomen pro Molekül können auch einge-  
setzt werden.

30 Als Komponente (b3) werden vorzugsweise Acrylsäure und/oder  
Methacrylsäure und/oder Acrylamidomethylpropansulfonsäure  
eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch  
ungesättigte Säuren mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen im  
Molekül eingesetzt werden. Als Beispiele für solche Säuren  
werden Ethacrylsäure, Crotonsäure, Mal insäure, Fumarsäur  
35 und Itaconsäure genannt.

1

Als Komponente (b4) können z.B. eingesetzt werden: vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol,  $\alpha$ -Alkylstyrol und Vinyltoluol, Acryl- und Methacrylamid und Acryl- und Methacrylnitril oder Gemische aus diesen Monomeren.

5

10

Das erfindungsgemäß eingesetzte Emulsionspolymer sollte eine zahlenmittlere Molmasse (Bestimmung: gelpermeationschromatographisch mit Polystyrol als Standard) von 200.000 bis 2.000.000, vorzugsweise von 300.000 bis 1.500.000 aufweisen.

15

Dem Fachmann ist bekannt, wie er die Reaktionsbedingungen während der Emulsionspolymerisation zu wählen hat, damit er Emulsionspolymere erhält, die die oben angegebenen zahlenmittleren Molmassen aufweisen (vgl. z.B. Chemie, Physik und Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen, Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, Teil 1 von F. Hölscher, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1969).

20

Es ist bevorzugt, daß die erfindungsgemäßen wäßrigen Basisbeschichtungszusammensetzungen neben dem oben beschriebenen Emulsionspolymer noch ein wasserverdünnbares Polyurethanharz als filmbildendes Material enthalten.

25

Die erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen enthalten vorzugsweise wasserverdünnbare, Harnstoffgruppen enthaltende Polyurethanharze, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht (Bestimmung: gelpermeationschromatographisch mit Polystyrol als Standard) von 1000 bis 60.0000, vorzugsweise 1500 bis 50.000 und eine Säurezahl von 5 bis 70, vorzugsweise 10 bis 30 aufweisen und durch Umsetzung, vorzugsweise Kettenverlängerung von Isocyanatgruppen aufweisenden Präpolymeren mit Polyaminen und/oder Hydrazin herstellbar sind.

35

1 Die Herstellung des isocyanatgruppenhaltigen Präpolymeren  
kann durch Reaktion von Polyalkohol n mit einer Hydroxylzahl  
von 10 bis 1800, bevorzugt 50 bis 500, mit überschüssigen  
5 Polyisocyanaten bei Temperaturen bis zu 150°C, bevorzugt 50  
bis 130°C, in organischen Lösemitteln, die nicht mit Iso-  
cyanaten reagieren können, erfolgen. Das Äquivalenzverhält-  
nis von NCO zu OH-Gruppen liegt zwischen 1,5 und 1,0 zu 1,0,  
bevorzugt zwischen 1,4 und 1,2 zu 1. Die zur Herstellung des  
10 Präpolymeren eingesetzten Polyole können niedrigmolekular  
und/oder hochmolekular sein und sie können reaktionsträge  
anionische Gruppen enthalten.

Um die Härte des Polyurethans zu erhöhen, kann man niedrig-  
molekulare Polyole einsetzen. Sie haben ein Molekulargewicht  
15 von 60 bis zu etwa 400 und können aliphatische, ali-  
cyclische oder aromatische Gruppen enthalten. Es werden da-  
bei Mengen bis zu 30 Gew.-% der gesamten Polyol-Bestandtei-  
le, bevorzugt etwa 2 bis 20 Gew.-% eingesetzt. Vorteilhaft  
sind die niedermolekularen Polyole mit bis zu etwa 20 Koh-  
20 lenstoffatomen je Molekül, wie Ethylenglykol, Diethylengly-  
kol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol,  
1,4-Butandiol, 1,2-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol, Trimethyl-  
olpropan, Rizinusöl oder hydriertes Rizinusöl, Di-trimethyl-  
olpropanether, Pentaerythrit, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclo-  
25 hexandimethanol, Bisphenol A, Bisphenol F, Neopentylglykol,  
Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolester, hydroxyethyliertes  
oder hydroxypropyliertes Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A  
und deren Mischungen.

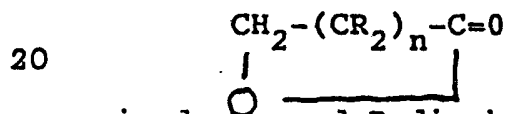
Um ein NCO-Präpolymeres hoher Flexibilität zu erhalten,  
30 sollte ein hoher Anteil eines überwiegend lineares Polyols  
mit einer bevorzugten Hydroxylzahl von 30 bis 150 zugesetzt  
werden. Bis zu 97 Gew.-% des gesamten Polyols können aus ge-  
sättigten und ungesättigten Polyestern und/oder Polyethern  
mit ein r Molmasse  $\overline{M}_n$  von 400 bis 5000 best hen. Als hoch-  
35 molekulare Polyole sind geeignet aliphatische Polyetherdiole



- 1 der allgemeinen Formel  $H-(-O-(-CHR)_n-)_m-OH$  in der  
R = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls mit ver-  
5 schiedenen Substituenten versehener Alkylrest ist, wobei  $n =$   
2 bis 6, bevorzugt 3 bis 4 und  $m = 2$  bis 100, bevorzugt 5  
10 bis 50 ist. Beispiele sind lineare oder verzweigte Poly-  
etherdiole, wie Poly-(oxyethylen)glykole Poly(oxypropylen)-  
glykole und/oder Poly(oxybutylen)glykole. Die ausgewählten  
Polyetherdiole sollen keine übermäßigen Mengen an Ether-  
gruppen einbringen, weil sonst die gebildeten Polymere in  
15 Wasser anquellen. Die bevorzugten Polyetherdiole sind Poly-  
(oxypropylen)glykole im Molmassenbereich  $\overline{M}_n$  von 400 bis 3000.  
Polyesterdiole werden durch Veresterung von organischen Di-  
carbonsäuren oder ihren Anhydriden mit organischen Diolen  
hergestellt oder leiten sich von einer Hydroxycarbonsäure  
20 oder einem Lacton ab. Um verzweigte Polyesterpolyole herzu-  
stellen, können in geringem Umfang Polyole oder Polycarbon-  
säuren mit einer höheren Wertigkeit eingesetzt werden. Die  
Dicarbonsäuren und Diole können lineare oder verzweigte ali-  
phatische, cycloaliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren  
oder Diole sein.  
Die zur Herstellung der Polyester verwendeten Diole bestehen  
beispielsweise aus Alkylenglykolen, wie Ethylenglykol, Pro-  
pylenglykol, Butylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6,  
Neopentylglykol und andere Diole, wie Dimethylcyclohexan.  
25 Die Säurekomponente des Polyesters besteht in erster Linie  
aus niedermolekularen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden  
mit 2 bis 30, bevorzugt 4 bis 18 Kohlenstoffatomen im Mole-  
kül. Geeignete Säure sind beispielsweise o-Phthalsäure, Iso-  
phthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Cyclo-  
30 hexandicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäu-  
re, Sebazinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure,  
Hexachlorheptandicarbonsäure, Tetrachlorphthalsäure und/oder  
dimersisierte Fettsäuren. Anstelle dieser Säuren können auch  
ihre Anhydride, soweit diese existieren, verwendet werden.  
35 Bei der Bildung von Polyesterpolyolen können auch cyclinere

1 Mengen an Carbonsäur n mit 3 od r mehr Carboxylgruppen, beispielsweise Trimellithsäureanhydrid oder das Addukt von Maleinsäureanhydrid an ungesättigten Fettsäuren anwesend sein.

5 Erfindungsgemäß werden auch Polyesterdirole eingesetzt, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart einer endständigen Hydroxylgruppe und wiederkehrende Polyesteranteil der Formel  $-(\text{CO}-(\text{CHR})_n-\text{CH}_2-\text{O})-$  aus. Hierbei ist n bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt nicht 12 pro Lactonring. Beispiele hierfür sind Hydroxycaprinsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure und/oder Hydroxystearinsäure. Das als Ausgangsmaterial verwendete Lacton kann durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden



in der n und R die bereits angegebene Bedeutung haben.

Für die Herstellung der Polyesterdirole wird das unsubstituierte -Caprolacton, bei dem n den Wert 4 hat und alle R-Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt. Die Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Polyole, wie Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Dimethylolcyclohexan gestartet. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten, wie Ethylendiamin, Alkyldiakanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umgesetzt werden.

30 Als höhermolekulare Dirole eignen sich auch Polylactamdirole, die durch Reaktion von beispielsweise  $\epsilon$ -Caprolactam mit niedermolekularen Diolen hergestellt werden.

35 Als typische multifunktionelle Isocyanate werden verwendet aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Poly

1 isocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül.  
Bevorzugt werden die Isomere oder Isomergemische von organischen Diisocyanaten. Als aromatische Diisocyanate eignen sich Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat,  
5 Biphenylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat.

Aufgrund ihrer guten Beständigkeit gegenüber ultraviolettem Licht ergeben (cyclo)aliphatische Diisocyanate Produkte mit geringer Vergilbungsneigung. Beispiele hierfür sind Isophorondiisocyanat, Cyclopentylendiisocyanat sowie die Hydrierungsprodukte der aromatischen Diisocyanate, wie Cyclohexylendiisocyanat, Methylcyclohexylendiisocyanat und Dicyclohexylmethandiisocyanat. Als Beispiele für aliphatische Diisocyanate werden Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat,  
15 Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Dimethylethylendiisocyanat, Methyltrimethylendiisocyanat und Trimethylhexandiisocyanat. Besonders bevorzugt werden als Diisocyanate Isophorondiisocyanat und Dicyclohexylmethandiisocyanat. Die zur Bildung des Präpolymeren gebrauchte Polyisocyanat-Komponente kann auch einen Anteil höherwertiger Polyisocyanate enthalten, vorausgesetzt dadurch wird keine Gelbildung verursacht. Als Triisocyanate haben sich Produkte bewährt, die durch Trimerisation oder Oligomerisation von  
20 Diisocyanaten oder durch Reaktion von Diisocyanaten mit polyfunktionellen OH- oder NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen entstehen. Hierzu gehören beispielsweise das Biuret von Hexamethylendiisocyanat und Wasser, das Isocyanurat des Hexamethylendiisocyanats oder das Addukt von Isophorondiisocyanat an Trimethylolpropan.

30 Die mittlere Funktionalität kann gegebenenfalls durch Zusatz von Monoisocyanaten gesenkt werden. Beispiele für solche kettenabbrechenden Monoisocyanate sind Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat und Stearylisocyanat.

35 Polyurethane sind im allgemeinen nicht mit Wasser verträglich

1 lich, wenn nicht bei ihrer Synthese speziell Bestandteile  
eingebaut und/oder besondere Herstellungsschritte vorgenom-  
men werden. So wird eine so große Säurezahl eingebaut, daß  
5 das neutralisierte Produkt stabil in Wasser zu dispergieren  
ist. Hierzu dienen Verbindungen, die zwei mit Isocyanatgrup-  
pen reagierende H-aktive Gruppen und mindestens eine zur  
Anionenbildung befähigte Gruppe enthalten. Geeignete, mit  
Isocyanatgruppen reagierende Gruppen, sind insbesondere Hy-  
doxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen.  
10 Gruppen, die zur Anionenbildung befähigt sind, sind Car-  
boxyl-, Sulfonsäure und/oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt  
werden Carbonsäure- oder Carboxylatgruppen verwendet. Sie  
sollen so reaktionsträge sein, daß die Isocyanatgruppen des  
Diisocyanats vorzugsweise mit den anderen gegenüber Isocya-  
15 natgruppen reaktiven Gruppen des Moleküls reagieren. Es wer-  
den dazu Alkansäuren mit zwei Substituenten am -ständigen  
Kohlenstoffatom eingesetzt. Der Substituent kann eine Hy-  
droxylgruppe, eine Alkylgruppe oder eine Alkylolgruppe sein.  
Diese Polyole haben wenigstens eine, im allgemeinen 1 bis 3  
20 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben zwei bis etwa 25, vor-  
zugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele für solche  
Verbindungen sind Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernstein-  
säure und Dihydroxybenzoesäure. Eine besonders bevorzugte  
Gruppe von Dihydroxyalkansäuren sind die  $\alpha, \omega$ -Dimethylolal-  
25 kansäuren, die durch die Strukturformel  $RC(CH_2OH)_2COOH$   
gekennzeichnet sind, worin R=Wasserstoff oder eine Alkyl-  
gruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen bedeutet. Bei-  
spiele für solche Verbindungen sind 2,2-Dimethylolessig-  
säure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure  
30 und 2,2-Dimethylolpentansäure. Die bevorzugte Dihydroxyal-  
kansäure ist 2,2-Dimethylolpropionsäure. Aminogruppenhaltige  
Verbindungen sind beispielsweise , -Diaminovaleriansäure,  
3,4-Diaminobenzoessäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure und  
2,4-Diamino-diphenylethersulfonsäure. Das Carboxylgruppen  
35 enthaltende Polyol kann 3 bis

1 100 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-% des gesamten Polyolbestandteiles im NCO-Präpolymeren ausmachen.  
Die durch die Carboxylgruppen-Neutralisation in Salzform verfügbare Menge an ionisierbaren Carboxylgruppen beträgt im  
5 allgemeinen wenigstens 0,4 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 0,7 Gew.-%, bezogen auf den Feststoff. Die obere Grenze beträgt etwa 6 Gew.-%. Die Menge an Dihydroxyalkansäuren im unneutralisierten Präpolymeren ergibt eine Säurezahl von  
10 wenigstens 5, vorzugsweise wenigstens 10. Die obere Grenze der Säurezahl liegt bei 70, vorzugsweise bei 40, bezogen auf den Feststoff.

Diese Dihydroxyalkansäure wird vor der Umsetzung mit Isocyanaten vorteilhafterweise mindestens teilweise mit einem tertiären Amin neutralisiert, um eine Reaktion mit den Isocyanaten zu vermeiden.

15 Die erfindungsgemäß verwendeten NCO-Präpolymere können durch gleichzeitige Umsetzung des Polyols oder Polyolgemisches mit einem Diisocyanat-Überschuß hergestellt werden. Andererseits kann die Umsetzung auch in vorgeschriebener Reihenfolge stufenweise vorgenommen werden.

20 Beispiele sind in den DE 26 24 442 und DE 32 10 051 beschrieben. Die Reaktionstemperatur beträgt bis zu 150°C, wobei eine Temperatur im Bereich von 50 bis 130°C bevorzugt wird. Die Umsetzung wird fortgesetzt, bis praktisch alle Hydroxylfunktionen umgesetzt sind.

25 Das NCO-Präpolymer enthält wenigstens etwa 0,5 Gew.-% Isocyanatgruppen, vorzugsweise wenigstens 1 Gew.-% NCO, bezogen auf Feststoff. Die obere Grenze liegt bei etwa 15 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 5 Gew.-%.  
30 Die Umsetzung kann gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, wie Organozinnverbindungen und/oder tertiären Aminen durchgeführt werden. Um die Reaktionsteilnehmer in flüssigem Zustand zu halten und eine bessere Temperaturkontrolle während der Reaktion zu ermöglichen, ist der Zusatz von organischen

1 nischen Lösemitteln, die keinen aktiv n Wasserstoff nach  
Zerewitinoff enthalten, möglich. Verwendbare Lös mittel sind  
beispielsweise Dimethylformamid, Ester, Ether, wie Diethy-  
5 lenglykol-dimethylether, Ketoester, Ketone, wie Methylethyl-  
keton und Aceton, mit Methoxygruppen substituierte Ketone,  
wie Methoxy-hexanon, Glykoletherester, chlorierte Kohlenwas-  
serstoffe, aliphatische und alicyclische Kohlenwasserstoff-  
pyrrolidone, wie N-Methylpyrrolidon, hydrierte Furane, aro-  
matische Kohlenwasserstoffe und deren Gemische. Die Menge an  
10 Lösemittel kann in weiten Grenzen variieren und sollte zur  
Bildung einer Präpolymer-Lösung mit geeigneter Viskosität  
ausreichen. Meistens genügen 0,01 bis 15 Gew.-% Lösemittel,  
vorzugsweise 0,02 bis 8 Gew.-% Lösemittel, bezogen auf den  
Festkörper. Sieden die gegebenenfalls nicht wasserlöslichen  
15 Lösemittel niedriger als das Wasser, so können sie nach d r  
Herstellung der harnstoffhaltigen Polyurethan-Dispersion  
durch Vakuumdestillation oder Dünnschichtverdampfung scho-  
nend abdestilliert werden. Höhersiedende Lösemittel sollten  
wasserlöslich sein und verbleiben in der wäßrigen Polyure-  
20 than-Dispersion, um das Zusammenfließen der Polymer-Teilchen  
während der Filmbildung zu erleichtern. Besonders bevorzugt  
sind als Lösemittel N-Methylpyrrolidon, gegebenenfalls im  
Gemisch mit Ketonen, wie Methylethylketon.  
Die anionischen Gruppen des NCO-Präpolymeren werden mit ei-  
25 nem tertiären Amin mindestens teilweise neutralisiert. Die  
dadurch geschaffene Zunahme der Dispergierbarkeit in Wasser  
reicht für eine unendliche Verdünnbarkeit aus. Sie reicht  
auch aus, um das neutralisierte harnstoffgruppenhaltige  
Polyurethan beständig zu dispergieren. Geeignete tertiäre  
30 Amine sind beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Di-  
methylethylamin, Diethylmethylanin, N-Methylmorpholin. Das  
NCO-Präpolymer wird nach der Neutralisation mit Wasser ver-  
dünnt und ergibt dann eine feinteilige Dispersion. Kurz da-  
nach werden die noch vorhandenen Isocyanatgrupp n mit  
35

1 Di- und/oder Polyaminen mit primären und/oder sekundären  
Aminogruppen als Kettenverlängerer umgesetzt. Diese Reaktion  
führt zu einer weiteren Verknüpfung und Erhöhung des Mole-  
kulargewichts. Die Konkurrenzreaktion zwischen Amin und Was-  
5 ser mit dem Isocyanat muß, um optimale Eigenschaften zu er-  
halten, gut abgestimmt (Zeit, Temperatur, Konzentration) und  
für eine reproduzierbare Produktion gut überwacht werden.  
Als Kettenverlängerer werden wasserlösliche Verbindungen be-  
vorzugt, weil sie die Dispergierbarkeit des polymeren End-  
10 produktes in Wasser erhöhen. Bevorzugt werden Hydrazin und  
organische Diamine, weil sie in der Regel die höchste Mol-  
masse aufbauen, ohne das Harz zu gelieren. Voraussetzung  
hierfür ist jedoch, daß das Verhältnis der Aminogruppen zu  
den Isocyanatgruppen zweckentsprechend gewählt wird. Die  
15 Menge des Kettenverlängerers wird von seiner Funktionalität,  
vom NCO-Gehalt des Präpolymeren und von der Dauer der Re-  
aktion bestimmt. Das Verhältnis der aktiven Wasserstoffatome  
im Kettenverlängerer zu den NCO-Gruppen im Präpolymeren  
sollte in der Regel geringer als 2 : 1 und vorzugsweise im  
20 Bereich von 1,0 : 1 bis 1,75 : 1 liegen. Die Anwesenheit von  
überschüssigem aktiven Wasserstoff, insbesondere in Form von  
primären Aminogruppen, kann zu Polymeren mit unerwünscht  
niedriger Molmasse führen.

Polyamine sind im wesentlichen Alkylen-Polyamine mit 1 bis  
25 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 2 bis 15 Kohlen-  
stoffatomen. Sie können Substituenten tragen, die keine mit  
Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome haben.  
Beispiele sind Polyamine mit linearer oder verzweigter ali-  
phatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur  
30 und wenigstens zwei primären Aminogruppen. Als Diamine sind  
zu nennen Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin,  
Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, Hexamethylendia-  
min-1,6, Trimethylhexamethylendiamin, Methandiamin, Isopho-  
rondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethyl-  
35 ethanolamin. Bevorzugte Diamine sind Alkyl- oder Cyclo

1 alkyldiamine, wie Propylendiamin und 1-Amino-3-amino-  
methyl-3,5,5-trimethylcyclohexan.

Die Ketterverlängerung kann wenigstens teilweise mit einem  
Polyamin erfolgen, das mindestens drei Amingruppen mit einem  
5 reaktionsfähigen Wasserstoff aufweist. Dieser Polyamin-Typ  
kann in einer solchen Menge eingesetzt werden, daß nach der  
Verlängerung des Polymers nicht umgesetzte Aminstickstoff-  
atome mit 1 oder 2 reaktionsfähigen Wasserstoffatomen vor-  
liegen. Solche brauchbaren Polyamine sind Diethylentriamin,  
10 Triethyltetraamin, Dipropylentriamin und Dibutylentriamin.  
Bevorzugte Polyamine sind die Alkyl- oder Cycloalkyltria-  
mine, wie Diethylentriamin. Um ein Gelieren bei der Ketten-  
verlängerung zu verhindern, können auch kleine Anteile von  
Monoaminen, wie Ethylhexylamin zugesetzt werden.

15 Die erfindungsgemäß einzusetzenden wasserverdünnbaren Poly-  
urethanharze und deren Herstellung werden auch in der  
EP-A-89497 und US-PS 4,719,132 beschrieben.

20 Das in den bevorzugten wäßrigen Basisbeschichtungszusammen-  
setzungen als filmbildende Material enthaltene Gemisch aus  
Emulsionspolymer und Polyurethanharz besteht aus 95 bis  
40 Gew.-% Emulsionspolymer und 5 bis 60 Gew.-% Polyurethan-  
harz, wobei sich die Mengenanteile jeweils auf den Festkör-  
25 peranteil beziehen und ihre Summe stets 100 Gew.-% beträgt.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Basisbeschichtungszusammen-  
setzungen enthalten neben dem Emulsionspolymer bzw. dem G -  
misch aus Emulsionspolymer und Polyurethanharz vorteilhaft-  
30 terweise noch weitere verträgliche wasserverdünnbare Kunst-  
harze, wie z.B. Aminoplastharze, Polyester und Polyether,  
die im allgemeinen als Anreibeharze für die Pigmente dienen.

35



1

5

10

15

20

25

30

35

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Basisbeschichtungszusammensetzungen enthalten vorzugsweise 5 bis 20, besonders bevorzugt 10 bis 16 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt der Basisbeschichtungszusammensetzungen, eines wasser verdünnbaren Aminoplastharzes, vorzugsweise Melaminharz und 5 bis 20, vorzugsweise 8 bis 15 Gew.-%, eines wasser verdünnbaren Polyethers (z.B. Polypropylenglykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 900).

Als Pigmente können die erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen farbgebende Pigmente auf anorganischer Basis, wie z.B. Titandioxid, Eisenoxid, Ruß usw., farbgebende Pigmente auf organischer Basis sowie übliche Metallpigmente (z.B. handelsübliche Aluminiumbronzen, Edelstahlbronzen ...) und nicht-metallische Effektpigmente (z.B. Perlglanz bzw. Interferenzpigmente) enthalten. Die erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen enthalten vorzugsweise Metallpigmente und/oder Effektpigmente. Die Pigmentierungshöhe liegt in üblichen Bereichen.

Weiterhin können den erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie in der EP-A-38 127 offenbart sind und/oder übliche rheologische anorganische oder organische Additive zugesetzt werden. So wirken als Verdicker beispielsweise wasserlösliche Celluloseether, wie Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose oder Carboxymethylcellulose sowie synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen, wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder auch hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate. Besonders bevorzugt werden carboxylgruppenhaltige Poly-

1       acrylat-Copolymere mit einer Säurezahl von 60 bis 780, bevorzugt 200 bis 500.

5       Die erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen weisen im allgemeinen einen Festkörpergehalt von etwa 15 bis 50 Gew.-% auf. Der Festkörpergehalt variiert mit dem Verwendungszweck der Beschichtungszusammensetzungen. Für Metalllacke liegt er beispielsweise bevorzugt bei 17 bis 25 Gew.-%. Für unifarbige Lacke liegt er höher, beispielsweise bei 30 bis 45 Gew.-%.

10       Die erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen können zusätzlich übliche organische Lösemittel enthalten. Deren Anteil wird möglichst gering gehalten. Er liegt beispielsweise unter 15 Gew.-%.

15       Die erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen werden im allgemeinen auf einen pH-Wert zwischen 6,5 und 9,0 eingestellt. Der pH-Wert kann mit üblichen Aminen, wie z.B. Ammoniak, Triethylamin, Dimethylaminoethanol und N-Methylmorpholin eingestellt werden.

25       Mit der Bereitstellung der erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen wird die eingangs erläuterte Aufgabenstellung gelöst.

      Mit den erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen können auch ohne Überlackierung mit einer transparenten Deckbeschichtungszusammensetzung qualitativ hochwertige Überzüge hergestellt werden.

30       Die erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen können auf beliebige Substrate, wie z.B. Metall, Holz, Kunststoff oder Papier aufgebracht werden.

1 In den folgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert.

5 A. Herstellung der Emulsionspolymere

Emulsionspolymerdispersion 1

10 In einem zylindrischen Glasdoppelwandgefäß mit Rührer, Rückflußkühler, rührbarem Zulaufgefäß, Tropftrichter und Thermometer werden 1344 g deionisiertes Wasser und 12 g einer 30 %igen wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes des Penta(ethylenglykol)nonylphenylethersulfats (Fenopon<sup>®</sup> EP 110 der GAF Corp., Emulgator 1) vorgelegt und auf 82°C aufgeheizt. Im rührbaren Zulaufgefäß wird aus 720 g deionisiertem Wasser, 24 g Emulgator 1, 10,8 g Acrylamid, 864 g Methylmethacrylat und 216 g n-Butylmethacrylat eine Emulsion hergestellt.

20 30 Gew.-% dieser Emulsion werden zur Vorlage gegeben. Dann werden 28 Gew.-% einer Lösung von 3,1 g Ammoniumperoxodisulfat (APS) in 188 g deionisiertem Wasser innerhalb von 5 Minuten zugetropft. Es tritt eine exotherme Reaktion ein. Die Reaktionstemperatur wird zwischen 82 und 88°C gehalten. 15 Minuten nach Beendigung der Zugabe der Ammoniumperoxodisulfatlösung werden die restlichen 70 Gew.-% der Emulsion zusammen mit den restlichen 72 Gew.-% der Ammoniumperoxodisulfatlösung innerhalb einer Stunde zugegeben, wobei die Temperatur bei 85°C gehalten wird. Danach wird auf 82°C abgekühlt und innerhalb von 2 Stunden werden eine Mischung aus 842 g n-Butylacrylat, 108 g Hydroxypropylmethacrylat, 43 g Methylmethacrylat, 43,2 g Methacrylsäure, 32,4 g Acrylamid und 5,4 g Eikosa(ethylenglykol)nonylphenylether (Antarox<sup>®</sup> CO 850 der GAF Corp., Emulgator 2) sowie 343 g deionisiertes Wasser zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird die Reak —

35

1 tionsmischung noch für 1,5 Stunden bei 85°C gehalten. Danach  
wird abgekühlt und die Dispersion über ein Sieb mit  
30 µm Maschenweite gegeben. Man erhält eine feinteilige  
Dispersion mit einem nichtflüchtigen Anteil von 45 Gew.-%,  
5 einem pH-Wert von 3,4, einer Säurezahl von 13 und einer  
OH-Zahl von 20.

### Emulsionspolymerdispersion 2

10 In einem zylindrischen Glasdoppelwandgefäß mit Rührer, Rück-  
flußkühler, rührbarem Zulaufgefäß, Tropftrichter und Thermo-  
meter werden 1344 g deionisiertes Wasser und 12 g einer  
40 %igen wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes des Penta(ethy-  
lenglykol)nonylphenylethersulfats (Fenopon® EP 110 der GAF  
15 Corp., Emulgator 1) vorgelegt und auf 80°C aufgeheizt. Im  
rührbaren Zulaufgefäß wird aus 720 g deionisiertem Wasser,  
24 g Emulgator 1, 10,8 g Acrylamid, 518 g Methylmethacrylat,  
292 g n-Butylmethacrylat und 205 g Styrol eine Emulsion her-  
gestellt.  
20 30 Gew.-% dieser Emulsion werden zur Vorlage gegeben. Dann  
wird eine Lösung von 0,9 g Ammoniumperoxodisulfat APS in  
55 g deionisiertem Wasser innerhalb von 5 Minuten zuge-  
tropft. Es tritt eine exotherme Reaktion ein. Die Reaktions-  
temperatur wird zwischen 80 und 85°C gehalten. 15 Minuten  
25 nach Beendigung der Zugabe der obengenannten APS-Lösung wer-  
den eine Lösung von 2,2 g APS in 480 g Wasser innerhalb von  
3 Stunden und die restlichen 70 Gew.-% der obengenannten  
Emulsion innerhalb von einer Stunde zugegeben, wobei die Re-  
aktionstemperatur bei 80°C gehalten wird. Nach Beendigung  
30 der Zugabe der Emulsion wird auf 77°C abgekühlt und inner-  
halb von 2 Stunden eine Mischung aus 745 g n-Butylacrylat,  
119 g Methylmethacrylat, 108 g Hydroxypropylmethacrylat,  
54 g Styrol, 42,7 g Ethylhexylacrylat, 42,7 g Methacrylsäu-  
re, 21,6 g Acrylamid und 2,2 g Emulgator 2 zugegeben. Nach  
35 Beendigung der Zugabe wird die Reaktionsmischung noch für  
1,5 Stunden bei 80°C gehalten.

1       Danach wird abgekühlt und die Dispersion über ein Gewebe mit  
30 µm Maschenweite gegeben. Man erhält ein feinteilige  
Dispersion mit einem nichtflüchtig n Anteil von 45 Gew.-%,  
einen pH-Wert von 3,8, einer Säurezahl von 13 und einer  
5 OH-Zahl von 19.

### Emulsionspolymerdispersion 3

10       In einem zylindrischen Glasdoppelwandgefäß mit Rührer, Rück-  
flußkühler, rührbarem Zulaufgefäß, Tropftrichter und Thermo-  
meter werden 1109 g deionisiertes Wasser und 10 g einer  
30 %igen wäßrigen Lösung des Ammoniumsulfates des  
Penta(ethylenglykol)nonylphenylethersulfats (Fenopon® EP  
15 110 der GAF Corp., Emulgator 1) vorgelegt und auf 82°C auf-  
geheizt. Im rührbaren Zulaufgefäß wird aus 748,2 g deioni-  
siertem Wasser, 20,3 g Emulgator 1, 9,0 g Acrylamid, 718,1 g  
Methylmethacrylat und 179,5 g n-Butylmethacrylat eine Emul-  
sion hergestellt. 30 Gew.-% dieser Emulsion werden zur Vor-  
20 lage gegeben. Dann werden 10 Gew.-% einer Lösung von 7,2 g  
Ammoniumperoxodisulfat in 305 g deionisiertem Wasser inner-  
halb von 5 Minuten zugetropft. Es tritt eine exotherme Reak-  
tion ein. Die Reaktionstemperatur wird zwischen 82 und 88°C  
gehalten. 15 Minuten nach Beendigung der Zugabe der Ammoni-  
25 umperoxodisulfatlösung werden die restlichen 70 Gew.-% der  
Emulsion zusammen mit den restlichen 90 Gew.-% der Ammonium-  
peroxodisulfatlösung innerhalb einer Stunde zugegeben, wobei  
die Temperatur bei 82°C gehalten wird. Danach wird innerhalb  
von 2 Stunden eine Mischung aus 700 g n-Butylacrylat, 89,8 g  
30 Hydroxypropylmethacrylat, 35,9 g Methylmethacrylat, 35,9 g  
Methacrylsäure, 26,9 g Acrylamid und 4,5 g  
Eikosa(ethylenglykol)nonylphenylether (Antarox® CO 850 der  
GAF Corp., Emulgator 2) zugegeben. Nach Beendigung der Zuga-  
be wird die Reaktionsmischung noch für 1,5 Stunden bei 82°C  
35 gehalten. Danach wird abgekühlt und die Dispersion über ein  
Gewebe mit

1 30  $\mu$ m Maschenweite gegeben. Man erhält eine feinteilige  
Dispersion mit einem nichtflüchtigen Anteil von 45 Gew.-%,  
5 einem pH-Wert von 2,5, einer Säurezahl von 14 und einer  
OH-Zahl von 20.

#### Emulsionspolymerdispersion 4

10 In einem zylindrischen Glasdoppelwandgefäß mit Rührer, Rück-  
flußkühler, rührbarem Zulaufgefäß, Tropftrichter und Thermo-  
meter werden 1344 g deionisiertes Wasser und 12 g einer  
30 %igen wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes des Penta(ethy-  
lenglykol)nonylphenylethersulfats (Fenopon<sup>®</sup> EP 110 der GAF  
Corp., Emulgator 1) vorgelegt und auf 82°C aufgeheizt. Im  
15 rührbaren Zulaufgefäß wird aus 477 g deionisiertem Wasser,  
66,7 g Emulgator 1, 10,8 g Acrylamid, 864 g Methylmethacry-  
lat und 216 g n-Butylmethacrylat eine Emulsion hergestellt.  
30 Gew.-% dieser Emulsion werden zur Vorlage gegeben. Dann  
werden 3,6 Gew.-% einer Lösung von 8,6 g Ammoniumperoxodi-  
sulfat in 183 g deionisiertem Wasser innerhalb von 5 Minuten  
20 zugetropft. Es tritt eine exotherme Reaktion ein. Die Re-  
aktionstemperatur wird zwischen 82 und 88°C gehalten. 15 Mi-  
nuten nach Beendigung der Zugabe der Ammoniumperoxodisulfat-  
lösung werden die restlichen 70 Gew.-% der Emulsion zusammen  
mit den restlichen 96,4 Gew.-% der Ammoniumperoxodisulfatlö-  
25 sung innerhalb einer Stunde zugegeben, wobei die Temperatur  
bei 82°C gehalten wird. Danach wird innerhalb von 2 Stunden  
eine Mischung aus 842 g n-Butylacrylat, 108 g Hydroxypropyl-  
methacrylat, 43,2 g Methylmethacrylat, 43,2 g Acrylamidome-  
thylpropansulfonsäure, 32,4 g Acrylamid, 66,7 g Emulgator 1  
30 und 5,4 g Eikosa(ethylenglykol)nonylphenylether (Antarox<sup>®</sup>  
CO 850 der GAF Corp., Emulgator 2) zugegeben. Nach Beendi-  
gung der Zugabe wird die Reaktionsmischung noch für  
1,5 Stunden bei 82°C gehalten. Danach wird abgekühlt und die  
Dispersion über ein Gewebe mit 30  $\mu$ m Maschenweite ge-  
35 ben. Man erhält eine feinteilige

1 Dispersion mit einem nichtflüchtigen Anteil von 46 Gew.-%,  
einem pH-Wert von 2,5, einer Säurezahl von 6 und einer  
OH-Zahl von 19.

5

#### Emulsionspolymerdispersion 5

10 In einem zylindrischen Glasdoppelwandgefäß mit Rührer, Rück-  
flußkühler, rührbarem Zulaufgefäß, Tropftrichter und Thermo-  
meter werden 1344 g deionisiertes Wasser und 12 g einer  
30 %igen wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes des Penta(ethy-  
lenglykol)nonylphenylethersulfats (Fenopon<sup>®</sup> EP 110 der GAF  
Corp., Emulgator 1) vorgelegt und auf 82°C aufgeheizt. Im  
rührbaren Zulaufgefäß wird aus 720 g deionisiertem Wasser,  
15 24 g Emulgator 1, 43,2 g Acrylamid, 907 g Methylmethacrylat  
und 216 g n-Butylmethacrylat, 842 g n-Butylacrylat, 108 g  
Hydroxypropylmethacrylat, 43,2 g Methacrylsäure und 5,4 g  
Emulgator 2 eine Emulsion hergestellt. 10 Gew.-% dieser  
Emulsion werden zur Vorlage gegeben. Dann wird eine Lösung  
20 von 0,87 g Ammoniumperoxodisulfat in 53 g deionisiertem Was-  
ser innerhalb von 5 Minuten zugetropft. Es tritt eine exo-  
therme Reaktion ein. Die Reaktionstemperatur wird zwischen  
82 und 88°C gehalten. 15 Minuten nach Beendigung der Zugabe  
der APS-Lösung werden die restlichen 90 Gew.-% der Emulsion  
25 innerhalb von 3 Stunden und eine Lösung von 2,23 g APS in  
478 g deionisiertem Wasser innerhalb von 3,5 Stunden zugege-  
ben, wobei die Temperatur bei 82°C gehalten wird.

30 Nach Beendigung der Zugabe wird die Reaktionsmischung noch  
für 1,5 Stunden bei 82°C gehalten. Danach wird abgekühlt und  
die Dispersion über ein Gewebe mit 30 µm Maschenweite ge-  
geben. Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem  
nichtflüchtigen Anteil von 45 Gew.-%, einem pH-Wert von 5,8,  
einer Säurezahl von 13 und einer OH-Zahl von 20.

35

1 B Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyurethan-  
harze

5 Polyurethanharzdispersion 1

570 g eines handelsüblichen aus Caprolacton und Ethylenglykol  
hergestellten Polyesters mit einer Hydroxylzahl von 196 wer-  
den bei 100°C 1 Stunde im Vakuum entwässert. Bei 80°C werden  
10 524 g 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat zugegeben und bei  
90°C so lange gerührt, bis der Isocyanatgehalt 7,52 Gew.-%,  
bezogen auf die Gesamteinwaage, beträgt. Nach Abkühlen auf  
60°C werden eine Lösung von 67 g Dimethylolpropionsäure und  
50 g Triethylamin in 400 g N-Methylpyrrolidon zugegeben und  
1 Stunde bei 90°C gerührt. Die erhaltene Masse wird unter  
15 intensivem Rühren in 1840 g kaltes deionisiertes Wasser ge-  
geben. Zu der erhaltenen Dispersion werden unter intensivem  
Rühren innerhalb von 20 Minuten 86 g einer 15 %igen Hydra-  
zinlösung zugegeben. Die resultierende, sehr feinteilige  
Dispersion hat einen Festkörpergehalt von 35 % und eine Aus-  
20 laufzeit von 27 Sekunden im DIN-Becher 4.

Polyurethanharzdispersion 2

25 830 g eines Polyesters aus Neopentylglykol, Hexandiol-1,6  
und Adipinsäure mit einer Hydroxylzahl von 135 und einer  
Säurezahl unter 3 werden bei 100°C 1 Stunde im Vakuum ent-  
wässert. Bei 80°C werden 524 g 4,4'-Dicyclohexylmethandiiso-  
cyanat zugegeben und bei 90°C gerührt, bis der Gehalt an  
30 freien Isocyanatgruppen 6,18 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-  
einwaage, beträgt. Nach Abkühlung auf 60°C werden eine Lö-  
sung von 67 g Dimethylpropionsäure und 50 g Triethylamin in  
400 g N-Methylpyrrolidon zugegeben und 1 Stunde bei 90°C ge-  
rührt.  
35 Die erhaltene Masse wird unter intensivem Rühren in 2400 g  
kaltes deionisiertes Wasser gegeben. Man erhält eine fein-



1 teilige Dispersion. Zu dieser Dispersion werden unter inten-  
sivem Rühren innerhalb von 20 Minuten 80 g einer 30 %igen  
wässrigen Lösung von Ethylendiamin zugegeben. Die resultie-  
5 rende, sehr feinteilige Dispersion hat einen Festkörperge-  
halt von 35 % und eine Auslaufzeit von 23 Sekunden im  
DIN-Becher 4.

#### C Herstellung von Basisbeschichtungszusammensetzungen

10 18,2 g Butylglykol, 3,7 g eines handelsüblichen Melamin-For-  
maldehydharzes (Cymel<sup>®</sup> 301), 3,1 g Polypropylenglykol  
(mittleres Molekulargewicht = 400) und 7,2 g einer Alumini-  
umbronze gemäß DE-OS-36 36 183 (Aluminiumgehalt: 60 Gew.-%)  
werden mit einem Schnellrührer 15 Minuten bei 300-500 U/min.  
15 gerührt. Es wird eine Mischung 1 erhalten.

27,2 g Emulsionspolymerdispersion 1, 2, 3 oder 4 werden mit  
11,6 g Polyurethanharzdispersion 1 und 19,6 g deionisiertem  
Wasser gemischt. Die Mischung wird mit einer 5 %igen wässri-  
20 gen Dimethylethanolaminlösung auf einen pH-Wert von 7,7 ein-  
gestellt und mit 9,4 g einer 3,5 %igen Lösung eines handels-  
üblichen Polyacrylsäureverdickers (Viscalex<sup>®</sup> HV 30 der  
Allied Colloids, pH-Wert: 8,0) versetzt. Es wird die Mi-  
schung 2 erhalten.

25 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Basislacke werden die  
Mischungen 1 und 2 30 Minuten bei 800-1000 U/min. gemischt  
und danach mit einer 5 %igen wässrigen Dimethylethanolaminlö-  
sung auf einen pH-Wert von 7,7 eingestellt. Anschließend  
30 wird die Viskosität durch Zugabe von deionisiertem Wasser  
auf eine Auslaufzeit von 25 sec. im DIN 4-Becher einge-  
stellt. Es werden die erfindungsgemäßen Basisbeschichtungs-  
zusammensetzungen BB1, BB2, BB3 und BB4 erhalten.

1

Die Basisbeschichtungszusammensetzung BB5 wird erhalten, indem in die Mischung 2 36,2 g der Emulsionspolymerdispersion 1 eingearbeitet werden. BB5 enthält keine Polyurethanharzdispersion.

5

10

Die so erhaltenen Basisbeschichtungszusammensetzungen zeigen ausgezeichnete Lagerstabilitäten.

15

Die Basisbeschichtungszusammensetzungen werden nach gut bekannten Methoden auf mit einer handelsüblichen Elektrotauchlackierung und einem handelsüblichen Füller beschichtete phosphatierte Stahlbleche (Bonder 132) gespritzt, nach einer Ablüftzeit von 10 Minuten mit einem handelsüblichen Klarlack überlackiert und 20 Minuten bei 140°C eingebrannt.

20

Die so erhaltene Metalleffektlackierungen zeigen einen guten Metalleffekt, gute Haftung zum Füller, gute Haftung zwischen Basislack und Decklack, guten Glanz und gute Beständigkeit im Schwitzwasserkonstantklima nach DIN 50 017. BB1, BB2, BB3 und BB4 zeigen einen besseren Metalleffekt als BB5.

25

Ein Teil der lackierten Bleche wird nochmals mit den Basisbeschichtungszusammensetzungen BB1, BB2, BB3, BB4 und BB5 beschichtet und mit einem handelsüblichen Klarlack überlackiert. Die so erhaltenen Lackierungen werden 40 Minuten bei 80°C eingebrannt. Die bei 80°C eingebrannten Lackierungen haften ausgezeichnet auf den bei 140°C eingebrannten Lackierungen.

30

#### Vergleichsbeispiel

35

Eine gemäß obiger Beschreibung unter Verwendung der Emulsionspolymerdispersion 5 hergestellte Basisbeschichtungszusammensetzung zeigt eine unzureichende Lagerstabilität.

1 Patentansprüche

5 1. Verfahren zur Herstellung eines m hrschichtigen  
schützenden und/oder dekorativen Überzugs auf einer  
Substratoberfläche, bei dem

10 (1) als Basisbeschichtungszusammensetzung eine pigmen-  
tierte wäßrige Beschichtungszusammensetzung, die  
als filmbildendes Material ein wasserverdünnbares  
Emulsionspolymer enthält, auf die Substratober-  
fläche aufgebracht wird

15 (2) aus der in Stufe (1) aufgetrachten Zusammensetzung  
ein Polymerfilm gebildet wird

20 (3) auf der so erhaltenen Basisschicht eine geeignete  
transparent Deckbeschichtungszusammensetzung auf-  
gebracht wird und anschließend

(4) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht ein-  
gebrannt wird,

25 dadurch gekennzeichnet, daß die Basisbeschichtungszusam-  
mensetzung ein wasserverdünnbares Emulsionspolymer ent-  
hält, das erhältlich ist, indem

30 (a) in einer ersten Stufe 10 bis 90 Gewichtsteile  
eines ethylenisch ungesättigten Monomeren oder  
eines Gemisches aus ethylenisch ungesättigten Mo-  
nomeren in wäßriger Phase in Gegenwart eines oder  
mehrerer Emulgatoren und eines oder mehrerer radi-  
kalbilden -

35

- 1 der Initiator n polymerisiert werden, wobei das  
ethylenisch ungesättigt Monomer bzw. das Gemisch  
aus ethylenisch ungesättigten Monomeren so ausge-  
wählt wird, daß in der ersten Stufe ein Polymer  
5 mit einer Glasübergangstemperatur ( $T_{G1}$ ) von + 30  
bis + 110°C erhalten wird und
- (b) nachdem mindestens 80 Gew.-% des in der ersten  
Stufe eingesetzten ethylenisch ungesättigten Mono-  
mers bzw. Monomergemisches umgesetzt worden  
10 sind, in einer zweiten Stufe 90 bis 10 Gewichts-  
teile eines ethylenisch ungesättigten Monomeren  
oder eines Gemisches aus ethylenisch ungesättigten  
Monomeren in Gegenwart des in der ersten Stufe er-  
haltenen Polymers polymerisiert werden, wobei das  
15 in der zweiten Stufe eingesetzte Monomer bzw. das  
in der zweiten Stufe eingesetzte Gemisch aus ethy-  
lenisch ungesättigten Monomeren so ausgewählt  
wird, daß eine alleinige Polymerisation des in der  
zweiten Stufe eingesetzten Monomers bzw. des in  
20 der zweiten Stufe eingesetzten Gemisches aus ethy-  
lenisch ungesättigten Monomeren zu einem Polymer  
mit einer Glasübergangstemperatur ( $T_{G2}$ ) von - 60  
bis + 20°C führen würde und  
25 wobei die Reaktionsbedingungen so gewählt werden,  
daß das erhaltene Emulsionspolymer eine zahlen-  
mittlere Molmasse von 200.000 bis 2.000.000 auf-  
weist und wobei das in der ersten Stufe einge-  
setzte ethylenisch ungesättigte Monomer bzw. Mono-  
30 merengemisch und das in der zweiten Stufe einge-  
setzte ethylenisch ungesättigte Monomer bzw. Mono-  
merengemisch in Art und Menge so ausgewählt wer-  
den, daß das erhaltene Emulsionspolymer eine Hy-  
droxylzahl von 2 bis 100 aufweist und die Dif-  
35 ferenz  $T_{G1} - T_{G2}$  10 bis 170°C beträgt.

1 2. Wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzung, da  
durch gekennzeichnet, daß sie als filmbildendes Ma-  
terial ein wasserverdünnbares Emulsionspolymer enthal-  
ten, das erhältlich ist, indem

5

(a) in einer ersten Stufe 10 bis 90 Gewichtsteile  
eines ethylenisch ungesättigten Monomeren oder  
eines Gemisches aus ethylenisch ungesättigten Mo-  
nomenen in wäßriger Phase in Gegenwart eines oder  
10 mehrerer Emulgatoren und eines oder mehrerer radi-  
kalbildender Initiatoren polymerisiert werden, wo-  
bei das ethylenisch ungesättigte Monomer bzw. das  
Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren so  
ausgewählt wird, daß in der ersten Stufe ein Poly-  
mer mit einer Glasübergangstemperatur ( $T_{G1}$ ) von  
15 + 30 bis + 110°C erhalten wird und

(b) nachdem mindestens 80 Gew.-% des in der ersten  
Stufe eingesetzten ethylenisch ungesättigten Mono-  
mers bzw. Monomerengemisches umgesetzt worden  
sind, in einer zweiten Stufe 90 bis 10 Gewichts-  
teile eines ethylenisch ungesättigten Monomeren  
oder eines Gemisches aus ethylenisch ungesättigten  
Monomeren in Gegenwart des in der ersten Stufe er-  
haltenen Polymers polymerisiert werden, wobei das  
in der zweiten Stufe eingesetzte Monomer bzw. das  
in der zweiten Stufe eingesetzte Gemisch aus ethy-  
lenisch ungesättigten Monomeren so ausgewählt  
wird, daß eine alleinige Polymerisation des in der  
zweiten Stufe eingesetzten Monomers bzw. des in  
30 der zweiten Stufe eingesetzten Gemisches aus ethy-  
lenisch ungesättigten Monomeren zu einem Polymer  
mit einer Glasübergangstemperatur ( $T_{G2}$ ) von - 60  
bis + 20°C führen würde und  
35 wobei die Reaktionsbedingungen so gewählt werden,  
daß das

- 1 erhaltene Emulsionspolymer eine Zahlmittler Molmas-  
se von 200.000 bis 2.000.000 aufweist und wobei das in  
der ersten Stufe eingesetzt ethylenisch ungesättigte  
5 Monomer bzw. Monomergemisch und das in der zweiten  
Stufe eingesetzte ethylenisch ungesättigte Monomer  
bzw. Monomergemisch in Art und Menge so ausgewählt  
werden, daß das erhaltene Emulsionspolymer eine Hy-  
droxylzahl von 2 bis 100 aufweist und die Differenz  
10  $T_{G1} - T_{G2}$  10 bis 170°C beträgt.
3. Verfahren oder Beschichtungszusammensetzungen nach An-  
spruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Ba-  
sisbeschichtungszusammensetzung bzw. die Beschich-  
tungszusammensetzungen ein Metallpigment, vorzugsweise  
15 Aluminiumpigment, enthält bzw. enthalten.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeich-  
net, daß das filmbildende Material aus 95 bis  
40 Gew.-% des Emulsionspolymeren und 5 bis 60 Gew.-%  
20 eines wasserverdünnbaren Polyurethanharzes besteht,  
wobei sich die Mengenanteile jeweils auf den Festkör-  
peranteil beziehen und ihre Summe stets 100 Gew.-% be-  
trägt.
- 25 5. Verfahren oder Beschichtungszusammensetzungen nach  
einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,  
daß in der ersten Stufe ein Gemisch aus
- (a1) 100 bis 60, vorzugsweise 99,5 bis 75 Gew.-% eines  
30 cycloaliphatischen oder aliphatischen Esters der  
Methacrylsäure oder Acrylsäure oder eines Ge-  
misches aus solchen Estern und
- (a2) 0 bis 40, vorzugsweise 0,5 bis 25 Gew.-% eines  
35 mit (a1) copolymerisierbaren Monomeren oder eines  
Gemisches aus solchen Monomeren

1

eingesetzt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile von (a1) und (a2) stets 100 Gew.-% ergibt.

5

6. Verfahren oder Beschichtungszusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in der zweiten Stufe ein Gemisch aus

10

(b1) 47 bis 99, vorzugsweise 75 bis 90 Gew.-% eines cycloaliphatischen oder aliphatischen Esters der Methacrylsäure oder Acrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Estern

15

(b2) 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% eines mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden mit (b1), (b3) und (b4) copolymerisierbaren Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

20

(b3) 0 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% eines mindestens eine Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppe tragenden mit (b1), (b2) und (b4) copolymerisierbaren Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und

25

(b4) 0 bis 25, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% eines weiteren mit (b1), (b2) und (b3) copolymerisierbaren Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

30

eingesetzt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile von (b1), (b2), (b3) und (b4) stets 100 Gew. % ergibt.

7. Wasserverdünnbare Emulsionspolymere, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind, indem

35

1

(a) in einer ersten Stufe 10 bis 90 Gewichtsteile eines ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus ethylenisch ungesättigten Monomeren in wäßriger Phase in Gegenwart eines oder mehrerer Emulgatoren und eines oder mehrerer radikalbildender Initiatoren polymerisiert werden, wobei das ethylenisch ungesättigte Monomer bzw. das Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren so ausgewählt wird, daß in der ersten Stufe ein Polymer mit einer Glasübergangstemperatur ( $T_{G1}$ ) von + 30 bis + 110°C erhalten wird und

5

10

15

20

25

30

35

(b) nachdem mindestens 80 Gew.-% des in der ersten Stufe eingesetzten ethylenisch ungesättigten Monomers bzw. Monomergemisches umgesetzt worden sind, in einer zweiten Stufe 90 bis 10 Gewichtsteile eines ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart des in der ersten Stufe erhaltenen Polymers polymerisiert werden, wobei das in der zweiten Stufe eingesetzte Monomer bzw. das in der zweiten Stufe eingesetzte Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren so ausgewählt wird, daß eine alleinige Polymerisation des in der zweiten Stufe eingesetzten Monomers bzw. des in der zweiten Stufe eingesetzten Gemisches aus ethylenisch ungesättigten Monomeren zu einem Polymer mit einer Glasübergangstemperatur ( $T_{G2}$ ) von - 60 bis + 20°C führen würde und wobei die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß das erhaltene Emulsionspolymer eine zahlenmittlere Molmasse von 200.000 bis 2.000.000 aufweist und wobei das in der ersten Stufe eingesetzte ethylenisch ungesättigte Monomer bzw. Monomergemisch und das in der zweiten Stufe einge



1           setzte ethylenisch ungesättigte Monomer bzw. Mono-  
merengemisch in Art und Menge so ausgewählt werden,  
daß das erhaltene Emulsionspolymer eine Hydroxyl-  
5           zahl von 2 bis 100 aufweist und die Differenz  
 $T_{G1} - T_{G2}$  10 bis 170°C beträgt.

8. Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren Emul-  
sionspolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß

10           (a) in einer ersten Stufe 10 bis 90 Gewichtsteile eines  
ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Ge-  
misches aus ethylenisch ungesättigten Monomeren in  
wäßriger Phase in Gegenwart eines oder mehrerer  
15           Emulgatoren und eines oder mehrerer radikalbildender  
Initiatoren polymerisiert werden, wobei das ethy-  
lenisch ungesättigte Monomer bzw. das Gemisch aus  
ethylenisch ungesättigten Monomeren so ausgewählt  
wird, daß in der ersten Stufe ein Polymer mit einer  
20           Glasübergangstemperatur ( $T_{G1}$ ) von + 30 bis + 110°C  
erhalten wird und

          (b) nachdem mindestens 80 Gew.-% des in der ersten Stufe  
eingesetzten ethylenisch ungesättigten Monomers bzw.  
Monomerengemisches umgesetzt worden sind, in einer  
25           zweiten Stufe 90 bis 10 Gewichtsteile eines ethy-  
lenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches  
aus ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart  
des in der ersten Stufe erhaltenen Polymers poly-  
merisiert werden, wobei das in der zweiten Stufe ein-  
30           gesetzte Monomer bzw. das in der zweiten Stufe ein-  
gesetzte Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Mono-  
meren so ausgewählt wird, daß eine alleinige Poly-  
merisation des in der zweiten Stufe eingesetzten Mo-  
nomers bzw. des in der zweiten Stufe eingesetzten  
35           Gemisches aus ethylenisch ungesättigten Monomeren zu  
einem Polymer

- 1 mit einer Glasübergangstemperatur  
( $T_{G2}$ ) von - 60 bis + 20°C führen würde und  
wobei die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß  
das erhaltene Emulsionspolymer eine zahlenmittlere  
5 Molmasse von 200.000 bis 2.000.000 aufweist und wobei  
das in der ersten Stufe eingesetzte ethylenisch unge-  
sättigte Monomer bzw. Monomerengemisch und das in der  
zweiten Stufe eingesetzte ethylenisch ungesättigte Mo-  
nomer bzw. Monomerengemisch in Art und Menge so ausge-  
wählt werden, daß das erhaltene Emulsionspolymer eine  
10 Hydroxylzahl von 2 bis 100 aufweist und die Differenz  
 $T_{G1} - T_{G2}$  10 bis 170°C beträgt.
9. Emulsionspolymere oder Verfahren nach Anspruch 7 oder  
15 8, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Stufe ein  
Gemisch aus
- (a1) 100 bis 60, vorzugsweise 99,5 bis 75 Gew.-% eines  
cycloaliphatischen oder aliphatischen Esters der  
20 Methacrylsäure oder Acrylsäure oder eines Gemi-  
sches aus solchen Estern und
- (a2) 0 bis 40, vorzugsweise 0,5 bis 25 Gew.-% eines  
mit (a1) copolymerisierbaren Monomeren oder eines  
25 Gemisches aus solchen Monomeren
- eingesetzt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile  
von (a1) und (a2) stets 100 Gew.-% ergibt.
- 30 10. Emulsionspolymer oder Verfahren nach einem der An-  
sprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in der  
zweiten Stufe ein Gemisch aus
- (b1) 47 bis 99, vorzugsweise 75 bis 90 Gew.-% eines  
35 cycloaliphatisch n oder aliphatisch n Esters der

1                   Methacrylsäur oder Acrylsäure oder eines Ge-  
misches aus solchen Estern

5                   (b2) 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% eines min-  
destens eine Hydroxylgruppe tragenden mit (b1),  
(b3) und (b4) copolymerisierbaren Monomeren oder  
eines Gemisches aus solchen Monomeren

10                  (b3) 0 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% eines min-  
destens eine Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppe  
tragenden mit (b1), (b2) und (b4) copolymerisier-  
baren Monomeren oder eines Gemisches aus solchen  
Monomeren und

15                  (b4) 0 bis 25, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% eines wei-  
teren mit (b1), (b2) und (b3) copolymerisierbaren  
Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Mono-  
meren

20                  eingesetzt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile  
von (b1), (b2), (b3) und (b4) stets 100 Gew. % ergibt.

25

30

35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 89/01434

<b>I. CLASSIFICATION AND SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols are used, indicate all) <sup>6</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. <sup>5</sup> B05D 7/26, C09D 5/02, C08F 220/18		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. <sup>5</sup>	B05D, C08F;C09D	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>		
Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
A	EP, A1, 0005428 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 28 November 1979 see claim 1 --	1-9
X	EP, A1, 0287144 (AKZO N.V.) 19 October 1988, see the examples --	2,3,5-10
X,P	EP, A1, 0332011 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 13 September 1989 see examples 1 and 2, pages 4 and 5 --	2,5,7,8,9
A	GB, A, 2034334 (CANADIAN INDUSTRIES LIMITED) 4 June 1980 see abstract, claims 1-16 --	7-10
A	US, A, 4150005 (GEHMAN ET AL) 17 April 1979 see abstract, claims 1-14 -----	7-10
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
21 February 1990 (21.02.90)	06 March 1990 (06.03.90)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE		

# ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

PCT/EP 89/01434

SA 32641

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EPP file on 08/11/89. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A1- 0005428	28/11/79	BE-A- 870092	28/02/79
		FR-A-B- 2426073	14/12/79
		AU-D- 37993/78	17/01/80
		US-A- 4242384	30/12/80
		JP-A- 54150439	26/11/79
		GB-A- 1598419	23/09/81
		CA-A- 1126101	22/06/82
EP-A1- 0287144	19/10/88	JP-A- 63265974	02/11/88
EP-A1- 0332011	13/09/89	NONE	
GB-A- 2034334	04/06/80	BE-A- 879575	22/04/80
		FR-A-B- 2439793	23/05/80
		DE-A-C- 2943030	08/05/80
		AU-D- 51899/79	01/05/80
		US-A- 4305859	15/12/81
US-A- 4150005	17/04/79	NL-A- 7802937	19/09/78
		BE-A- 865022	18/09/78
		FR-A-B- 2383971	13/10/78
		DE-A-C- 2811481	21/09/78
		JP-A- 53130785	15/11/78
		AU-D- 34221/78	20/09/79
		GB-A- 1597611	09/09/81
		GB-A- 1597612	09/09/81
		CA-A- 1117677	02/02/82
		CH-A- 629234	15/04/82
		AU-A- 519584	10/12/81
		CA-A- 1127338	06/07/82
		SE-A- 7802931	30/10/78
		SE-A-C- 444441	14/04/86

EPO FORM P009

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP 89/01434**

<b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben); <sup>6</sup> Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC <b>IPC5: B 05 D 7/26, C 09 D 5/02, C 08 F 220/18</b>														
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Recherchierter Mindestprüfstoff<sup>7</sup></div> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%; border: none; vertical-align: top;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Klassifikationssystem</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">IPC5</div> </td> <td style="border: none; vertical-align: top;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Klassifikationssymbole</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">B 05 D; C 08 F; C 09 D</div> </td> </tr> </table> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen<sup>8</sup></div>			<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Klassifikationssystem</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">IPC5</div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Klassifikationssymbole</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">B 05 D; C 08 F; C 09 D</div>										
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Klassifikationssystem</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">IPC5</div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Klassifikationssymbole</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">B 05 D; C 08 F; C 09 D</div>													
<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup></b> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <th style="width: 10%; border: none;">Art*</th> <th style="width: 70%; border: none;">Kennzeichnung der Veröffentlichung<sup>11</sup>, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile<sup>12</sup></th> <th style="width: 20%; border: none;">Betr. Anspruch Nr.<sup>13</sup></th> </tr> <tr> <td style="border: none; text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td style="border: none; vertical-align: top;">EP, A1, 0005428 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 28 November 1979, siehe Anspruch 1  --</td> <td style="border: none; text-align: center; vertical-align: top;">1-9</td> </tr> <tr> <td style="border: none; text-align: center; vertical-align: top;">X</td> <td style="border: none; vertical-align: top;">EP, A1, 0287144 (AKZO N.V.) 19 Oktober 1988, siehe die Beispiele  --</td> <td style="border: none; text-align: center; vertical-align: top;">2,3,5-10</td> </tr> <tr> <td style="border: none; text-align: center; vertical-align: top;">X,P</td> <td style="border: none; vertical-align: top;">EP, A1, 0332011 (BASF AKTIENGESSELLSCHAFT) 13 September 1989, siehe Beispiele 1 und 2, Seite 4 und 5  --</td> <td style="border: none; text-align: center; vertical-align: top;">2,5,7,8,9</td> </tr> </table>			Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>	A	EP, A1, 0005428 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 28 November 1979, siehe Anspruch 1  --	1-9	X	EP, A1, 0287144 (AKZO N.V.) 19 Oktober 1988, siehe die Beispiele  --	2,3,5-10	X,P	EP, A1, 0332011 (BASF AKTIENGESSELLSCHAFT) 13 September 1989, siehe Beispiele 1 und 2, Seite 4 und 5  --	2,5,7,8,9
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>												
A	EP, A1, 0005428 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 28 November 1979, siehe Anspruch 1  --	1-9												
X	EP, A1, 0287144 (AKZO N.V.) 19 Oktober 1988, siehe die Beispiele  --	2,3,5-10												
X,P	EP, A1, 0332011 (BASF AKTIENGESSELLSCHAFT) 13 September 1989, siehe Beispiele 1 und 2, Seite 4 und 5  --	2,5,7,8,9												
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>														
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Datum des Abschlusses der internationalen Recherche</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">21. Februar 1990</div> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Absendedatum des internationalen Recherchenberichts</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px; text-align: center;">06.03.90</div> </td> </tr> <tr> <td style="border: none; vertical-align: top;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Internationale Recherchenbehörde</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px; text-align: center;">Europäisches Patentamt</div> </td> <td style="border: none; vertical-align: top;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px; text-align: right;"> <b>T.K. WILLIS</b> </div> </td> </tr> </table>			<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Datum des Abschlusses der internationalen Recherche</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">21. Februar 1990</div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Absendedatum des internationalen Recherchenberichts</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px; text-align: center;">06.03.90</div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Internationale Recherchenbehörde</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px; text-align: center;">Europäisches Patentamt</div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px; text-align: right;"> <b>T.K. WILLIS</b> </div>								
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Datum des Abschlusses der internationalen Recherche</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">21. Februar 1990</div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Absendedatum des internationalen Recherchenberichts</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px; text-align: center;">06.03.90</div>													
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Internationale Recherchenbehörde</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px; text-align: center;">Europäisches Patentamt</div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px; text-align: right;"> <b>T.K. WILLIS</b> </div>													

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der übrigen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB, A, 2034 (CANADIAN INDUSTRIES LIMITED) 4 Juni 1980, siehe Zusammenfassung, Ansprüche 1-16  --	7-10
A	US, A, 4150005 (GEHMAN ET AL) 17 April 1979, siehe Zusammenfassung, Ansprüche 1-14  -- -----	7-10

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RESEARCH-BERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

PCT/EP. 89/01434

SA 32641

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Research-Bericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 08/11/89  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Research-Bericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A1- 0005428	28/11/79	BE-A- 870092	28/02/79
		FR-A-B- 2426073	14/12/79
		AU-D- 37993/78	17/01/80
		US-A- 4242384	30/12/80
		JP-A- 54150439	26/11/79
		GB-A- 1598419	23/09/81
		CA-A- 1126101	22/06/82
EP-A1- 0287144	19/10/88	JP-A- 63265974	02/11/88
EP-A1- 0332011	13/09/89	KEINE	
GB-A- 2034334	04/06/80	BE-A- 879575	22/04/80
		FR-A-B- 2439793	23/05/80
		DE-A-C- 2943030	08/05/80
		AU-D- 51899/79	01/05/80
		US-A- 4305859	15/12/81
US-A- 4150005	17/04/79	NL-A- 7802937	19/09/78
		BE-A- 865022	18/09/78
		FR-A-B- 2383971	13/10/78
		DE-A-C- 2811481	21/09/78
		JP-A- 53130785	15/11/78
		AU-D- 34221/78	20/09/79
		GB-A- 1597611	09/09/81
		GB-A- 1597612	09/09/81
		CA-A- 1117677	02/02/82
		CH-A- 629234	15/04/82
		AU-A- 519584	10/12/81
		CA-A- 1127338	06/07/82
		SE-A- 7802931	30/10/78
		SE-A-C- 444441	14/04/86